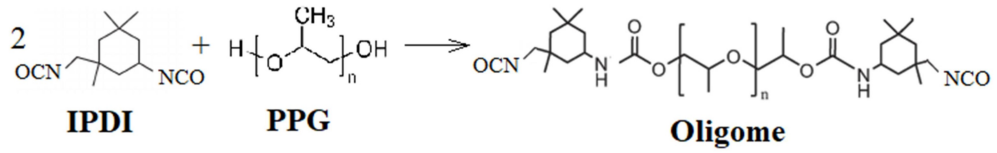
MỐI QUAN HỆ GIỮA HÀM LƯỢNG NHÓM ISOCYANAT TRONG PREPOLYME VỚI MỘT SỐ TÍNH CHẤT CỦA LỚP PHỦ POLYUREA

ĐÀO KIÊN CƯỜNG [(1)], NGUYỄN VĂN VINH [(1)], ĐẶNG MINH THỦY [(1)]

1. MỞ ĐẦU

Lớp phủ polyurea hiện nay được ứng dụng rộng rãi trong công nghiệp và xây dựng chủ yếu là polyurea thơm sử dụng chất đóng rắn diisocyanat thơm (ví dụ, MDI, TDI…) có khả năng chống chịu thời tiết kém. Lớp phủ thơm dễ bị ố vàng và bong tróc sau khi sử dụng ngoài trời, điều này sẽ ảnh hưởng đến độ bền cơ học, tuổi thọ, cũng như hiệu quả trang trí của nó. Do đó, để cải thiện tính bền ánh sáng và khả năng chống chịu thời tiết, lớp phủ polyurea được nghiên cứu tổng hợp dựa trên isophoron diisocyanat (IPDI). IPDI là một diisocyanat béo, lại có hai nhóm isocyanat có hoạt tính phản ứng khác nhau sẽ làm giảm tỷ lệ monome không mong muốn và sản phẩm thu được có độ nhớt thấp hơn, cải thiện khả năng xử lý kỹ thuật khi phun [1].

Lớp phủ phun polyurea được điều chế bằng quá trình trùng hợp hai bước [1, 2, 3,4,5]. Đầu tiên, prepolyme được điều chế bằng phản ứng giữa isophoron diisocyanat (IPDI) dư và polypropylen glycol (PPG), khi đó prepolyme sẽ bao gồm oligome và một phần monome IPDI dư.

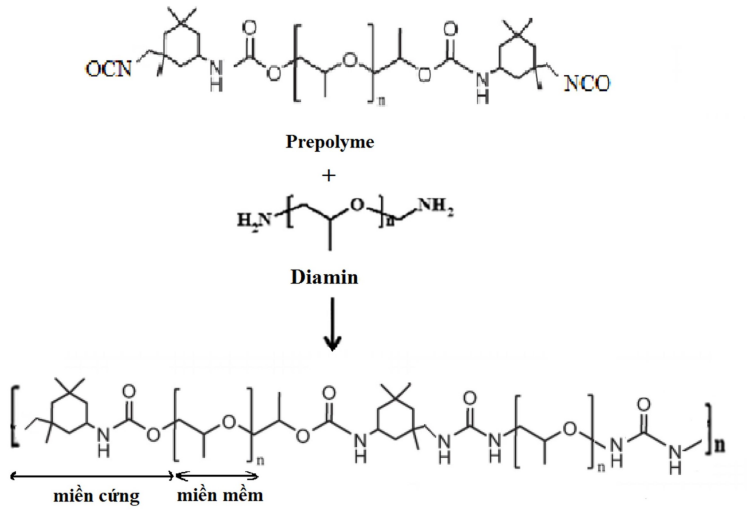


Hình 1. Phản ứng tạo oligome

Bước thứ hai, trộn prepolyme với hỗn hợp polyetheramin với tỷ lệ mol NCO : NH_2 = 1: 1 bằng máy phun áp lực cao Graco-Mỹ tạo nên lớp phủ polyurea (hình 2).

Mục đích sử dụng prepolyme để kiểm soát và tạo ra sự sắp xếp đồng đều một phần của lớp phủ trước khi phun, bởi vì hai thành phần chỉ tiếp xúc ở đầu súng phun, thời gian tiếp xúc chỉ tính bằng giây nên nếu sử dụng monome sẽ không tạo được lớp phủ đồng nhất cũng như không thể đảm bảo tỷ lệ thể tích và tỷ lệ mol giữa nhóm chức isocyanat và nhóm amin (NCO : NH_2) là 1:1. Hơn nữa vì thành phần isocyanat tương đối độc hại, nên phải tạo prepolyme để giảm thiểu quá trình bay hơi của monome trong quá trình phun với áp suất hơi cao, hạn chế ảnh hưởng đến sức khỏe của người lao động [6].

Cấu trúc polyurea bao gồm hai miền riêng biệt: miền cứng được hình thành bởi các liên kết urê phân cực (-NH-CO-O-), miền mềm gồm các đoạn polyme mạch thẳng, dài (hình 2). Miền cứng và miền mềm liên kết xen kẽ với nhau bằng liên kết hydro dựa trên xương sống polyoxypropylen giúp polyurea có những tính chất cơ học quan trọng như độ cứng và độ bền kéo cao, đồng thời lại dẻo dai, độ giãn dài tốt [7].



Hình 2. Tổng hợp polyurea bằng prepolyme từ IPDI

Thành phần prepolyme nên có hàm lượng nhóm NCO khoảng 10 % đến khoảng 19 % với số nhóm chức là 2 [8]. Prepolyme với hàm lượng NCO thấp, có độ nhớt cao sẽ khó khăn trong khi phun, nhưng cho độ đàn hồi tốt và phản ứng chậm hơn, ngược lại nếu hàm lượng NCO cao thì độ nhớt thấp hơn, điều này tốt cho sự kết hợp hiệu quả của hai thành phần, làm tăng độ cứng và độ bền kéo, tuy nhiên, có nguy cơ gây giòn cho lớp phủ. Có thể nói hàm lượng NCO trong prepolyme có ý nghĩa rất quan trọng đến tính chất cơ lý của lớp phủ. Bài báo này trình bày nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng NCO trong prepolyme đến một số tính chất cơ lý như: độ nhớt của prepolyme, độ bền kéo, giãn dài và độ cứng của lớp phủ polyurea.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất thí nghiệm

- Isophoron diisocyanat: M=222 g/mol, hàm lượng nhóm NCO 37,5%, khối lượng riêng 1,055 g/cm^3 (20°C), độ nhớt 10 cP (25°C), Đức;

- Polypropylen glycol: M~2000 g/mol, chỉ số hydroxyl 54,7-57,5 mg KOH/g, độ nhớt 335-370 cps (25°C), trọng lượng riêng 1,01, Đức;

- Polyetheramin: M~2000 g/mol, chỉ số hydroxyl 54,5-57,6 mg KOH/g, độ nhớt 325-365 cP (25°C), tỉ trọng 1,01 g/cm^3 (20°C), Đức;

- Diethyl toluen diamin (2,4 diethyl-6-methylbenzen-1,3-diamin): M=178,28 g/mol, đương lượng với isocyanat 89,1 g/eq, tỉ trọng 1,022 g/cm^3 (20°C), Đức;

- Cyclohexanon: độ tinh khiết ≥ 99%, Merck;

- Dietylamin: độ tinh khiết ≥ 99%, Merck;

- HCl: độ tinh khiết ≥ 99%, Trung Quốc;

- NaOH: độ tinh khiết ≥ 99%, Trung Quốc;

- Ethanol: độ tinh khiết ≥ 99%, Trung Quốc.

2.2. Thiết bị và dụng cụ

- Cân kỹ thuật PNJ 12000-1M Kern: phạm vi 0 - 12 kg, độ chia 100 mg;
- Cân phân tích EX224 Ohaus: dải đo 0 - 220g, khả năng đọc 0,0001g;
- Máy khuấy cơ FD (Trung quốc) có tốc độ quay 0 - 6000 vòng/phút;
- Bếp điện TC-15 nhiệt độ 0 - 200°C;
- Đồng hồ đo độ cứng Shore LX-A: phạm vi đo 0 -100 HA;
- Máy phun hai thành phần Graco E-10 hp (Mỹ): áp suất phun tối đa 3000 psi, nhiệt độ gia nhiệt tối đa 77°C;
- Máy đo độ nhớt SH480 TQC Shen (Hà Lan): thang đo 200 - 5000 cP;
- Máy đo độ bền kéo Zwick/Roell Z010 (Đức): lực kéo tối đa 10 kN.

2.3. Chế tạo polyurea

2.3.1. Chuẩn bị prepolyme

Prepolyme được điều chế bằng cách như sau: cho dung dịch monome IPDI (hàm lượng 37,5% NCO) vào bình phản ứng có thiết bị gia nhiệt, được trang bị cánh khuấy cơ khuấy với tốc độ 300-400 vòng/phút. Trong môi trường khí trơ, làm nóng dung dịch IPDI đến 60 ^{o}C rồi cho từ từ dung dịch PPG vào. Khi PPG được cho vào hết, tiếp tục khuấy thêm 6 giờ nữa để thu được prepolyme. Tỉ lệ IPDI và PPG được điều chỉnh khác nhau để thu được ba dung dịch prepolyme với hàm lượng isocyanat: 11% NCO, 15% NCO, 19% NCO. Hàm lượng % nhóm NCO được xác định bằng phương pháp chuẩn độ [9]. Prepolyme phải được lưu trữ trong môi trường khí trơ, tránh hơi ẩm.

2.3.2. Chuẩn bị lớp phủ polyurea

Thành phần nhựa polyamin bao gồm hỗn hợp polyetheramin (M~2000), diethyl toluen diamin được trộn với nhau. Prepolyme và polyamin theo tỉ lệ mol NCO: NH_2 = 1:1, được cho vào hai khoang riêng biệt của máy phun áp lực cao Graco. Thiết bị phun có bộ phận tạo áp suất và gia nhiệt, được trang bị súng phun hỗn hợp xung lực GX-8. Thiết bị được gia nhiệt đến 70-75ºC, nhiệt độ ống dây dẫn duy trì ở 70-75ºC. Thành phần A và B trong thiết bị với tỷ lệ thể tích cố định 1: 1 sẽ được trộn tức thì trước khi phun ở đầu súng, và được phun ra với áp suất khoảng 2000-2500 psi tạo thành lớp phủ polyurea.

Hình 3. Máy phun hai thành phần Graco E-10hp (Mỹ)

2.4. Phương pháp nghiên cứu

2.4.1. Phương pháp chuẩn độ để xác định hàm lượng nhóm NCO [9]

Lấy từ 1-1,5g dung dịch prepolyme, cân chính xác đến 0,0002g bằng cân phân tích, cho vào bình tam giác có nắp đậy dung tích 250ml. Hòa tan dung dịch sơn trong 20ml cyclohexanon, tiếp đó thêm 5ml dung dịch dietylamin 2N. Sau 5 phút, thêm bằng buret 30ml dung dịch HCl 0,5N và 25 ml ethanol. Thêm vào 15-20 giọt chất chỉ thị bromphenol xanh. Lượng dư HCl chuẩn độ với dung dịch 0,5N NaOH trong ethanol cho đến khi dung dịch xuất hiện màu xanh da trời. Tiến hành đồng thời thí nghiệm đối chứng.

Hàm lượng nhóm NCO (%) được tính theo công thức:

$$\% NCO = \frac{(a-b).K.T.100}{g} \quad (1)$$

Trong đó:

a- Thể tích dung dịch 0,5N NaOH trong ethanol khi chuẩn độ trong thí nghiệm có dung dịch sơn, ml

b- Thể tích dung dịch 0,5N NaOH trong ethanol khi chuẩn độ thí nghiệm đối chứng, ml

K- hệ số hiệu chỉnh về độ chuẩn của dung dịch 0,5N NaOH trong ethanol

T- độ chuẩn lý thuyết của nhóm NCO = 0,021

g- khối lượng dung dịch sơn, g

2.4.2. Phân tích phổ hồng ngoại xác định thành phần nhóm chức

Mẫu IR được đo trên máy Frontier tại Viện Hàn Lâm Khoa học và công nghệ Việt Nam.

2.4.3. Phương pháp xác định độ nhớt

Dụng cụ dựa trên phương pháp KREBS truyền thống: tốc độ không đổi (200 vòng/phút) và một trục quay duy nhất. Bộ vi xử lý tự động chuyển đổi phép đo được hiển thị liên tục trong bộ chọn: KU, cP. Trong chế độ Manual, các phím UP và DOWN di chuyển trục chính tới vị trí yêu cầu. Nhấn START và STOP để bắt đầu đo và dừng quay động cơ.

2.4.4. Phương pháp xác định độ cứng shore A theo TCVN 1595:1988 [10]

2.4.5. Phương pháp xác định độ bền kéo và độ giãn dài [11]

Để đo độ bền kéo đứt, sử dụng thiết bị Zwick/Roell Z010 bằng phương pháp ASTM D412. Các mẫu thử hình quả tạ phải được đúc hoặc cắt từ một tấm phẳng có độ dày không nhỏ hơn 1,3 mm (0,05 in.) cũng không dày quá 3,3 mm (0,13 in.).

Độ bền kéo được tính theo công thức:

$$TS=F_{(BE)}/A \quad (2)$$

Trong đó:

TS = độ bền kéo đứt, MPa;

$F_{(BE)}$ = độ lớn lực khi đứt, MN;

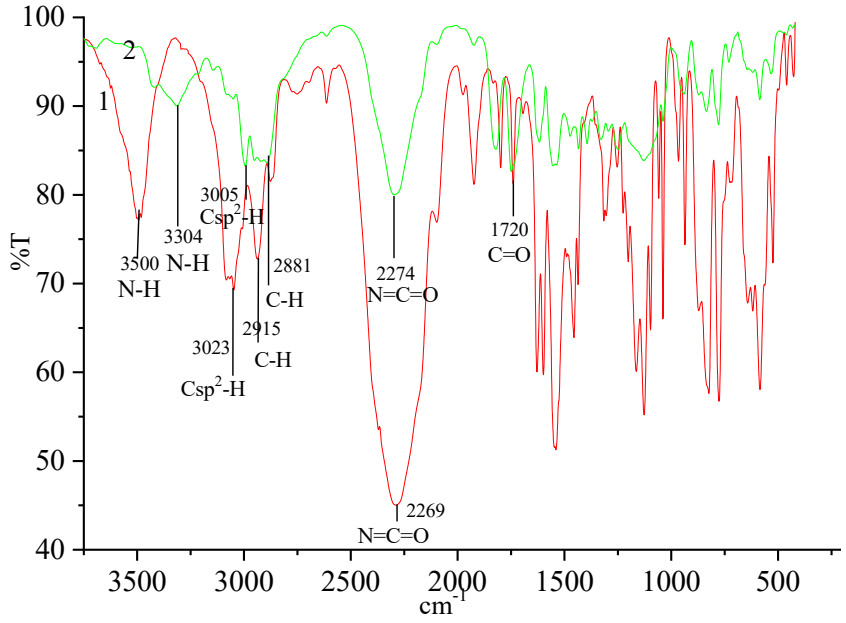
A= diện tích mặt cắt ngang của mẫu thử, m^2

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Phổ hồng ngoại của prepolyme

Tiến hành đo phổ hồng ngoại của dung dịch monome IPDI ban đầu và dung dịch prepolyme 15% NCO để xác định sự hình thành oligome. Kết quả chụp phổ hồng ngoại được thể hiện ở hình 4. Pic ở 3500 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết N-H trong isophoron diamin chưa phản ứng hết (do IPDI được điều chế từ isophoron diamin); pic ở 3304 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết N-H trong nhóm urethan (OCONH); pic ở 3023 cm^{-1}, 3005 cm^{-1} đặc trưng cho lên kết Csp^2-H; pic ở 2915 cm^{-1}, 2881 cm^{-1} đặc trưng cho lên kết C-H trong CH_2; pic ở 2274 cm^{-1}, 2269 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết N=C=O; pic ở 1720 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết C=O [12].

Phổ hồng ngoại của prepolyme đã xuất hiện liên kết N-H trong nhóm urethan (OCONH) còn phổ IR của monome IPDI thì không, điều này chứng tỏ trong prepolyme đã hình thành oligome. Cả hai phổ đều xuất hiện nhóm NCO tuy nhiên cường độ của prepolyme đã giảm đi rất nhiều do một phần monome IPDI đã phản ứng với PPG tạo thành oligome.

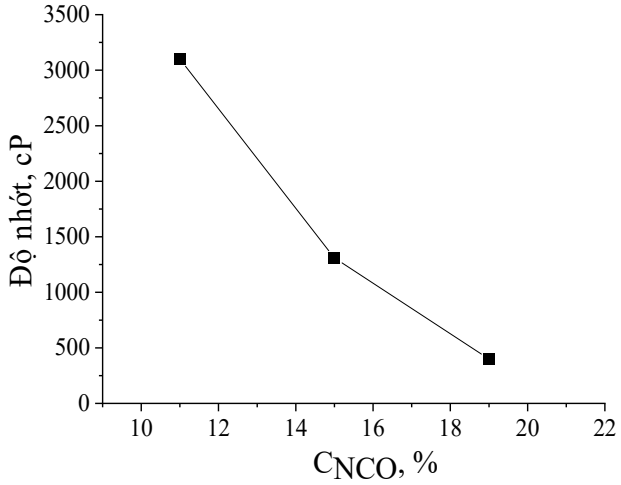


1- monome IPDI; 2- prepolyme 15% NCO

Hình 4. Phổ hồng ngoại của monome IPDI và prepolyme 15% NCO

3.2. Ảnh hưởng của hàm lượng NCO đến độ nhớt của prepolyme

Để nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng nhóm NCO đến độ nhớt của prepolyme, ba dung dịch prepolyme có hàm lượng nhóm NCO là 11%, 15%, 19% được chọn là những giá trị phổ biến nhất được sử dụng trong sản xuất polyurea. Hình 5 cho thấy sự phụ thuộc của độ nhớt của prepolyme vào hàm lượng nhóm NCO ở 20°C.

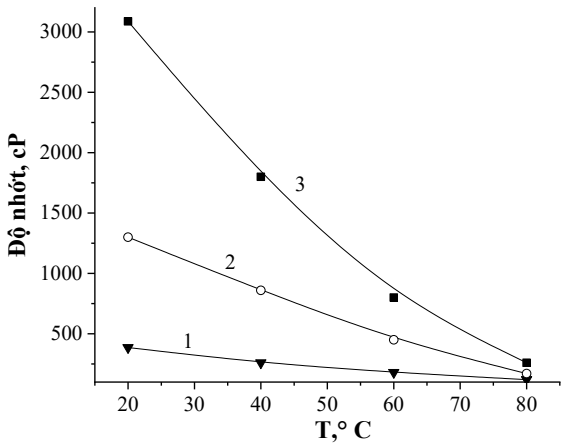


Hình 5. Sự phụ thuộc của độ nhớt vào hàm lượng nhóm NCO ở 20 ° C

Prepolyme bao gồm oligome và monome isocyanat nên khi hàm lượng của nhóm NCO tăng tức là lượng monome isocyanat tăng lên và oligome giảm xuống, độ nhớt của prepolyme giảm. Sự phụ thuộc này là do monome isocyanat trong trường hợp này hoạt động như một chất pha loãng. Ở nhiệt độ 20°C, độ nhớt của thành phần amin là 300-400 cP, trong trường hợp này, chỉ thành phần isocyanat có hàm lượng nhóm NCO 19% mới có thể được sử dụng để thu được polyurea. Trong hai trường hợp còn lại, cần phải điều chỉnh độ nhớt bằng cách gia nhiệt.

Hình 6 cho thấy sự thay đổi độ nhớt của prepolyme với hàm lượng nhóm NCO khác nhau khi nhiệt độ tăng dần. Trong khoảng nhiệt độ 70 - 80°C, độ nhớt của prepolyme giảm đáng kể với giá trị ban đầu. Sự giảm độ nhớt của các prepolyme xảy ra với cường độ khác nhau, và ở nhiệt độ 80°C, giá trị độ nhớt của tất cả các thành phần thực tế là gần như nhau.

Độ nhớt với hàm lượng 11% NCO khá cao, phải tốn khá nhiều thời gian để gia nhiệt, khó khăn hơn trong khi phun, còn hàm lượng 15% NCO và 19% NCO có độ nhớt phù hợp hơn cho ứng dụng phun. Tuy nhiên hàm lượng 19% NCO sẽ chứa monome isocyanat nhiều hơn đáng kể, ảnh hưởng đến sức khỏe người lao động. Vì vậy hàm lượng 15% NCO trong prepolyme là hợp lý hơn trong ứng dụng phun polyurea.

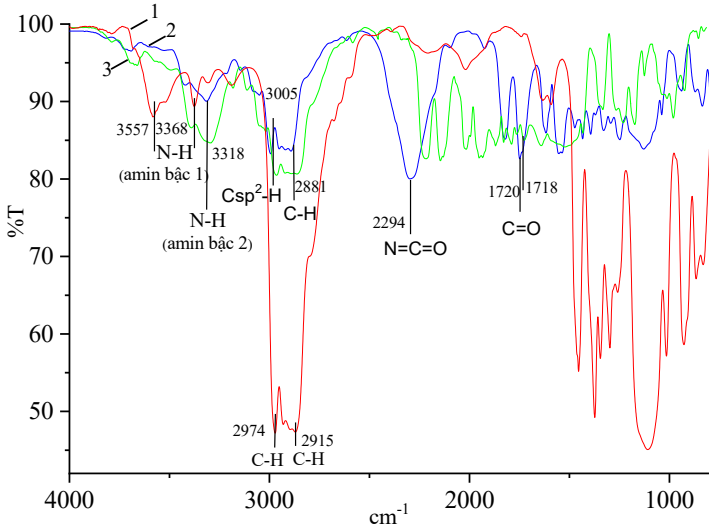


1-19% NCO; 2-15% NCO; 3-11% NCO

Hình 6. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ nhớt của prepolyme với hàm lượng nhóm NCO khác nhau

3.3. Đánh giá một số tính chất cơ lý của polyurea

Sau khi phun, tiến hành chụp phổ hồng ngoại của PUA2, polyetheramine (M~2000) và polyurea (hình 7). Amin bậc một tạo ra hai pic hấp thụ kéo dài ở 3557 cm^{-1} và 3368 cm^{-1}. Pic ở 3318 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết N-H (amin bậc 2); pic ở 3005 cm^{-1} đặc trưng cho lên kết Csp^2-H, pic ở 2974 cm^{-1}, 2915 cm^{-1}, 2881 cm^{-1} đặc trưng cho lên kết C-H trong CH_2; pic ở 2274 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết N=C=O; pic ở 1718 cm^{-1}, 1720 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết C=O [12-13].

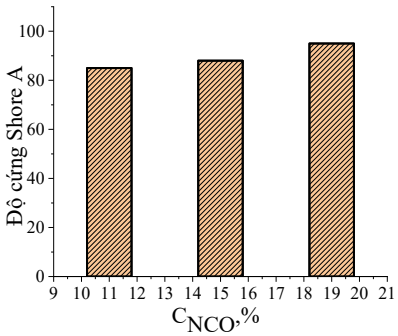


1- polyetheramin; 2- prepolymer 15% NCO; 3- polyurea

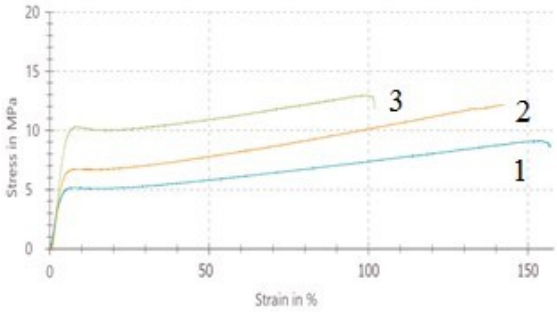
Hình 7. Phổ hồng ngoại của polyetheramin, PUA2 và polyurea

Từ hình 7 chúng ta thấy, phổ hồng ngoại của polyurea đã không còn xuất hiện liên kết N-H (amin bậc 1) và liên kết N=C=O, điều này chứng tỏ prepolyme và hỗn hợp polyetheramin đã phản ứng hết. Cường độ của liên kết N-H (amin bậc 2) của polyurea cao hơn trong prepolyme vì ngoài liên kết N-H trong nhóm urethan (OCONH) còn hình thành thêm liên kết N-H trong nhóm Urea (NHCONH).

Tính chất cơ lý của polyurea thể hiện ở hình 8 và cụ thể trong bảng 1.



Độ cứng shore A



1-11% NCO; 2-15% NCO; 3-19% NCO

Độ bền kéo và độ giãn dài

Hình 8. Tính chất cơ lý của polyurea phụ thuộc vào hàm lượng nhóm NCO

Hàm lượng nhóm NCO tăng từ 11% đến 19% thì độ bền kéo tăng từ 9,1 MPa đến 13,2 MPa và độ cứng shore A tăng từ 85 đến 95. Hàm lượng NCO trong prepolyme tăng do hàm lượng oligome giảm và monome tăng lên, dẫn đến miền cứng trong polyurea tăng, sẽ làm độ bền kéo và độ cứng cao hơn. Tuy nhiên, độ giãn dài khi đứt của màng polyurea tăng lên khi hàm lượng NCO giảm từ 19% xuống 11%. Điều này là do ảnh hưởng của PPG - phân đoạn mềm trong oligome. Prepolyme có hàm lượng NCO thấp hơn, sẽ có hàm lượng oligome tăng, sẽ làm tăng phân đoạn mềm khiến độ giãn dài của màng polyurea tăng lên. Ví dụ, độ giãn dài của polyurea dựa trên 11% NCO là 158% và 19% NCO là 108% [14].

Bảng 1. Ảnh hưởng hàm lượng nhóm NCO trong prepolymer đến một số tính chất cơ lý polyurea

Chỉ tiêu	11% NCO	15% NCO	19% NCO
Độ bền kéo, MPa	9,1	12,3	13,2
Độ giãn dài, %	158	144	108
Độ cứng shore A	85	89	95

4. KẾT LUẬN

Polyurea được chế tạo dựa trên prepolyme với hàm lượng NCO khác nhau (11%, 15%, 19%) và hỗn hợp nhựa amin theo tỷ lệ thể tích và tỷ lệ mol NCO : NH_2 = 1: 1 bởi máy phun Graco. Mối quan hệ của hàm lượng NCO đến một vài tính chất cơ lý của màng polyurea đã được nghiên cứu. Kết quả cho thấy độ nhớt, độ giãn dài tăng khi hàm lượng NCO giảm từ 19% xuống 11%, ngược lại độ bền kéo, độ cứng giảm xuống.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Emmanouil Spyrou, *Low monomer content NCO prepolymers based on*, US Patent 2001/0027242 A1, 2001.
2. Yuan Wei, Shulin An and Suran Liao, *Research on the reaction of IPDI and PPG with organo-tin mixed catalyst*, Advanced Materials Research, 2012, **430-432**:399-403.
3. S. Fernando1, M. McEnery, S. A. Guelcher, *Polyurethanes for bone tissue engineering,* Advances in Polyurethane Biomaterials, 2016, **16**:481-501.
4. Manorama Tripathi, Surekha Parthasarathy, Prasun Kumar Roy, *Spray processable polyurea formulations: Effect of chain extender length on material properties of polyurea coatings*, Journal of applied polymer science, 2019, **137**(16):1-9.
5. Haritz Sardon, L. Irusta, M. J. Fernandez-Berridi, *Synthesis of isophorone diisocyanate (IPDI) based waterborne polyurethans comparison between zirconium and tincatalysts in the polymerization process,* Progress in Organic Coatings, 2009, **66**(3):291-295.
6. Hui Guo, Zirong Zhou, Meng Gu, Anfeng Yu, Xiao dong Ling, WeitangYao, *Preparation of impact-resistant functional polyurea coatings and effect of γ-ray irradiation on its microstructure and performance*, Progress in Organic Coatings, 2021, **161**:154-162.
7. T.J. Touchet, E. M. Cosgriff - Hernandez, *Hierarchal structure-property relationships of segmented polyurethanes*, Advances in Polyurethane Biomaterials, 2016, **16**:3-22.
8. Stuart Bruce Smith, *Polyurea prepolymers made from primary and secondary diamines*, U.S. Patent 20160264709A1, 2016.
9. Сулимова К. Т., Лившиц М. Л., Соковикова В. В., *Лакокрасочные материалы: Техн. требования и контроль качества (Справ. пособие)*, Химия, Москва, 1977, Том **2.**
10. TCVN 1595 - 88, *Cao su - phương pháp xác định độ cứng so (shore) A.*
11. ASTM D412-16, *Standard test methods for vulcanized rubber and thermoplastic elastomers-tension.*
12. Khairiah Haji Badri, Wong Chee Sien, *Chemical analyses of palm kernel oil-based polyurethane prepolymer,* Materials Sciences and Applications, 2011, **3**:78-86.
13. https://webspectra.chem.ucla.edu/irtable.html.
14. Janusz Datta, Józef T. Haponiuk, *Advanced coating of tank interior as means of rising environmental safety of tankers/RIM technology,* Polish maritime research, 2008, **15**:31-34.

SUMMARY

RELATIONSHIP BETWEEN THE CONTENT OF THE NCO GROUP IN PREPOLYMER AND PHYSICOMECHANICAL PROPERTIES OF POLYUREA COATING

Polyurea is prepared from a prepolymer based on isophorone isocyanate and a polyamine mixture, a volume ratio and molar ratio of $NCO:NH_2$ = 1:1. The relationship between the content of NCO group in the prepolymer and some physicomechanical properties of polyurea has been studied; when the NCO group content decreases, the elongation increases, the hardness and tensile strength decrease, is caused the influence of the soft segment (PPG) in the prepolymer when the soft segment increases, the polyurea film becomes more flexible and elastic.

Keywords: *Prepolymer, polyamine, polyurea, hàm lượng nhóm NCO, tính chất cơ lý.*

Nhận bài ngày 20 tháng 7 năm 2022
Phản biện xong ngày 11 tháng 8 năm 2022
Hoàn thiện ngày 20 tháng 10 năm 2022

(1) Viện Độ bền Nhiệt đới, Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga

Liên hệ: ***Đào Kiên Cường***

Viện Độ bền Nhiệt đới, Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga
Số 63 Nguyễn Văn Huyên, Nghĩa Đô, Cầu Giấy, Hà Nội
Điện thoại: 0356101464; Email: kiencuong90@gmail.com